Die Abhängigkeit des Potentials der Wasserstoffelektrode vom Druck

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Georg-August-Universität zu Göttingen

Vorgelegt von

Heinrich Diekmann

aus Dinklage i/Oldbg.

Göttingen 1925

1925 :: Verlag von Leopold Voss :: Leipzig

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Oktober 1925

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. Tammann

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 911

In einer Kette, bestehend aus zwei Wasserstoffelektroden, an denen das H_2-Gas unter verschiedenen Drucken steht, ist die zu gewinnende elektrische Energie $E \cdot n \cdot F$ gleich der Arbeit bei der isothermen Expansion eines Mols H_2-Gas vom größeren auf den kleineren Druck. Solange das H_2-Gas dem Gesetz idealer Gase folgt, wird das Potential der Wasserstoffelektrode der von W. Nernst angegebenen Formel folgen:

$$E = E_0 + \frac{RT}{n \cdot F} \ln \frac{p}{p_0}.$$

Th. Wulf[1]) hat bis zum Druck von 700 Atm. diese Formel bestätigt gefunden. In den folgenden Tabellen sind die von ihm wahrscheinlich gegen die Elektrode: $^1/_2$ H_2SO_4 | Hg_2SO_4 | Hg gefundenen Potentiale der Wasserstoffelektrode bei verschiedenen Drucken mit den berechneten verglichen.

$t = 18^0$.

Atm.	E gef.	E ber.	Δ	Atm.	E gef.	E ber.	Δ
1	0,711			1	0,7089		
100	0,767	$0{,}768_7$	− 1,7	50	0,7565	0,7579	− 1,4
500	0,790	$0{,}788_9$	+ 1,1	100	0,7680	0,7666	+ 1,4
700	0,793	$0{,}793_1$	− 0,1	500	0,7880	0,7868	+ 1,2

Th. Wulf gibt als Fehlergrenge seiner Potentialmessung 5 Millivolt an; innerhalb dieser Grenze stimmen die von ihm gefundenen mit den berechneten Werten gut überein, falls die Versuchstemperatur 18,0° betrug.

Die Abweichungen der zu gewinnenden Arbeit bei der Expansion des realen H_2-Gases von der bei der Expansion eines idealen Gases zu gewinnenden Arbeit treten bei höheren Drucken deutlicher her-

[1]) *Z. f. physik. Chem.* 48 (1904), 87.

vor. Stellt man die von AMAGAT bei Drucken bis zu 3000 Atm. gemessenen Volumina von H_2-Gas bei 18° in Abhängigkeit vom Druck graphisch dar, so kann man diesem Diagramm die bei der Expansion des H_2-Gases vom Druck p_2 auf den Druck p_1 zu gewinnende Arbeit:

$$A_{\text{real}} = \int_{p_1}^{p_2} v \, d\, p_{\text{real}}$$

entnehmen, und sie mit der entsprechenden Arbeit eines idealen Gases:

$$A_{\text{ideal}} = \int_{p_1}^{p_2} v \, d\, p_{\text{ideal}}$$

vergleichen. Aus diesen Arbeiten berechnen sich die bestimmten Druckänderungen entsprechenden Potentialänderungen der Wasserstoffelektrode nach der Beziehung:

$$\frac{(E_p - E_{p=1})_{\text{real}}}{(E_p - E_{p=1})_{\text{ideal}}} = \frac{A_{\text{real}}}{A_{\text{ideal}}} = \frac{\int_{p_1}^{p_2} v \, d\, p_{\text{real}}}{\int_{p_1}^{p_2} v \, d\, p_{\text{ideal}}}.$$

Berechnet man die Potentialänderungen der Wasserstoffelektrode für verschiedene Druckänderungen nach der für ideale Gase geltenden Gleichung und multipliziert sie mit dem Quotienten $\frac{A_{\text{real}}}{A_{\text{ideal}}}$, so erhält man die „realen" Änderungen des Potentials der Wasserstoffelektrode bei verschiedenen Drucken.

Die Werte $A_{\text{real}} = (E_p - E_{p=1})_{\text{real}}$ der folgenden Tabelle, die durch Flächenbestimmung ermittelt wurden, können durch diese Operation Fehler bis zu 0,3% erhalten haben.

$t = 18°$. Millivolt.

p = kg/cm²	$(E_p - E_{p=1})_{\text{ideal}}$	$(E_p - E_{p=1})_{\text{real}}$	ΔE_p
100	$57{,}7_6$	$58{,}5_4$	0,8
200	$66{,}4_6$	$68{,}0_3$	1,6
300	$71{,}5_4$	73,9	2,4
400	$75{,}1_5$	78,2	3,1
500	$77{,}9_5$	81,9	4,0
600	$80{,}2_3$	85,0	4,8
800	$83{,}8_1$	90,1	6,3
1000	$86{,}6_4$	94,5	7,9
1500	$91{,}7_3$	103,6	11,9
2000	$95{,}3_4$	111,2	15,9
2500	$98{,}1_3$	118,1	20,0
3000	$100{,}4_0$	123,9	23,5

Die berechnete Spannung $(E_p - E_{p=1})_{real}$ einer Kette

$$Pt \mid \overset{p}{H_2} \mid Elektrolyt \mid \overset{p=1}{H_2} \mid Pt$$

in welcher an der einen Elektrode das H_2-Gas sich unter einem hohen Druck p und an der anderen sich unter dem Druck $p = 1$ befindet, kann nicht direkt gemessen werden. Mißt man die folgenden beiden Ketten: von denen die eine aus einer Wasserstoffelektrode mit freiem H_2-Gas gegen die Kalomelelektrode besteht, die andere aus einer Wasserstoffelektrode ohne freies H_2-Gas, bei der der Elektrodendraht hinreichend mit H_2 gesättigt ist, gegen eine Kalomelelektrode, so ist die Differenz dieser Spannungen gleich der Spannung der Kette:

$$\overset{\text{freies } H_2\text{-Gas}}{Pt \mid H_2} \mid Elektrolyt \mid \overset{\text{ohne freies } H_2\text{-Gas}}{H_2 \mid Pt} \quad .$$

Da der Druckeinfluß auf die Konzentration des Wasserstoffs in dem mit H_2 gesättigten Pt verschwindend klein ist[1]), so muß die Änderung des Potentials obiger Kette mit dem Druck gleich sein der berechneten „realen“ Änderung des Wasserstoffpotentials mit dem Druck $= (E_p - E_{p=1})_{real}$.

In der folgenden Tabelle sind die Mittel der gefundenen Potentiale von Wasserstoffelektroden mit freiem H_2-Gas und die gefundenen Potentiale von Wasserstoffelektroden ohne freies H_2-Gas gegen die Kalomelelektrode angegeben. Ihre Differenzen sind in der Tat nahezu gleich den berechneten „realen“ Potentialen. Besser ist die Übereinstimmung, wenn die maximalen gefundenen Potentiale der Wasserstoffelektrode mit freiem H_2-Gas in Rechnung gezogen werden.

Diese Übereinstimmung zwischen den berechneten Potentialen der Wasserstoffelektrode bei verschiedenen Drucken mit den Δ-Werten der Tabelle entspricht den Forderungen des zweiten Hauptsatzes für eine reversible Wasserstoffelektrode.

Zur Übersicht sind in Fig. 1 die gefundenen Potentiale der Wasserstoffelektrode in Schaltung gegen die Kalomelelektrode mit 0,1 n-HCl dargestellt. Es gibt wieder:

Kurve „real“ das berechnete reale Potential der Wasserstoffelektrode.

---

[1]) Die Volumenänderung des Pt bei einer Druckänderung von 1 auf 3000 kg/cm² beträgt 0,12%; wenn die Wasserstoffkonzentration im Pt um denselben Betrag zunimmt, so würde dem eine Änderung des Potentials um + 0,015 Millivolt entsprechen.

$t = 18°$ Millivolt.

p = kg/cm²	Gefunden					Berechnet
	E_p mit Gas Mittel	E_p ohne Gas	Δ mittel	E_p mit Gas maxim.	Δ maxim.	$(E_p - E_{p=1})_{real}$
1	360,2	360,2	—	360,2	—	—
100	419,8	363,0	56,8	421,6	58,6	58,5
200	428,2	363,4	64,8	431,4	68,0	68,0
300	431,5	364,0	67,3	435,4	71,4	73,9
400	435,6	363,8	71,8	439,0	75,2	78,2
500	437,8	363,2	74,6	443,1	79,9	81,9
600	439,6	362,7	77,0	445,3	83,6	85,0
800	443,4	361,2	82,2	448,9	87,7	90,1
1000	445,4	359,1	86,1	451,4	92,3	94,5
1500	447,8	353,4	94,4	454,3	100,9	103,6
2000	448,6	345,3	103,3	455,1	110,8	111,2
2500	449,4	335,7	114,1	455,3	120,6	118,1
3000	449,0	323,6	125,4	455,8	132,2	123,9

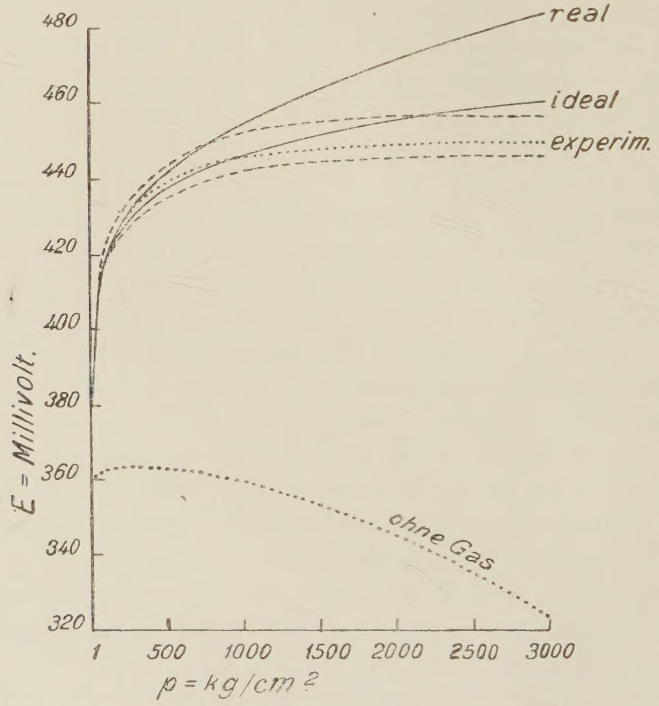

Fig. 1.

Kurve „ideal“ das Potential einer Wasserstoffelektrode, an der sich der Wasserstoff wie ein ideales Gas verhält.

Kurve „experim.“ das gefundene Potential der Wasserstoffelektrode als Mittel von 18 Versuchen.

Kurve „ohne Gas“ das gefundene Potential der Wasserstoffelektrode, die am Elektrodendraht kein freies H_2-Gas enthält.

Die gestrichelten Kurven geben die Grenze an, innerhalb deren die Potentialwerte der 18 Versuchsreihen mit freiem H_2-Gas am Elektrodendraht lagen.

Experimentelles.

Th. Wulf stellte seine Wasserstoffelektroden dadurch her, daß er nach jeder Steigerung des äußeren Druckes den platinierten Pt-Draht im druckfesten Gefäß mit H_2-Gas teilweise umgab. Durch die Elektrolyse der Säure wird aber die Konzentration des Elektrolyten an H-Ionen verringert und damit das Potenial der Elektrode erhöht. Entwickelt man bei 500 kg/cm² aus 10 cm³ 0,1 n-Säure 10 mm³ H_2-Gas, so würde schon die Konzentration der H-Ionen auf die Hälfte herabgesetzt werden, was einer Potentialänderung von + 8,7 Millivolt entspricht. Auch wird bei einer durch Elektrolyse hergestellten Gaselektrode die Überpolarisation nicht durch ein Kurzschließen von 1—2 Minuten aufgehoben, sondern das Potential einer derart hergestellten Elektrode fällt, wie auch Hauser[1]) fand, genau wie bei einem Akkumulator nach der Polarisation zuerst schnell, dann langsamer ab. Jedenfalls konnte man bei den nach Wulf hergestellten Wasserstoffelektroden die ersten 2—3 Tage nach der Elektrolyse in 0,1 n-H_2SO_4 innerhalb 0,025 Volt und in 0,1 n-HCl innerhalb 0,042 Volt alle möglichen Potentiale auch nach Kurzschließen ablesen.

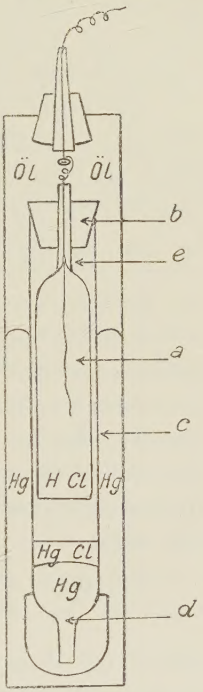

Fig. 2.

Aus diesem Grunde wurde das H_2-Gas an der Wasserstoffelektrode nicht durch Elektrolyse entwickelt, sondern es wurde gasförmiger Wasserstoff an die Elektrode gebracht. Allerdings nimmt das Volumen des H_2-Gases bei der Drucksteigerung außerordentlich stark ab, doch hatte das keinen Einfluß auf die Resultate, da es nur darauf ankommt, daß eine, wenn auch noch so geringe Menge Wasserstoff am Elektrodendraht vorhanden ist. Bevor die Wasserstoffelektrode — ein platinierter

[1]) Dissert., Zürich 1906.

Pt- oder palladinierter Pd- oder Au-Draht[1]) — in die Druckapparatur eingeführt wurde, überzeugte man sich, daß sie bei gewöhnlichem Druck in Schaltung gegen

$$0{,}1\ \text{n-HCl} \mid \text{HgCl} \mid \text{Hg}$$

ein um 0,5 Millivolt unveränderliches Potential zeigte.

Vor der Platinierung war die Elektrode in eine kleine Glasglocke *a* eingeschmolzen; diese wurde mittels eines Gummistopfens *b* in ein etwas weiteres Glasrohr *c* geführt. Nachdem dieses mit 0,1n -HCl gefüllt war, wurde die Glasglocke *a* durch die Öffnung *d* mit H_2-Gas gefüllt und Kalomel über das Hg bei *d* gebracht. Die Elektrode wurde durch eine kleine Eisenschraube an einen konischen Eisendraht befestigt, der mittels eines Elfenbein-Konus durch das Verschlußstück der Bombe ging.

Die Form der inneren Einschmelzstelle *e* muß eine konische sein und der Elektrodendraht muß diesen Konus zentral durchsetzen, damit die kleine H_2-Blase bis 3000 kg/cm² den Elektrodendraht umgibt. Da der Stahlzylinder selbst in Berührung mit metallischem Hg war, bildete er auch den einen Pol der Kette:

$$\text{Pt} \mid H_2 \mid 0{,}1\ \text{n-HCl} \mid \text{HgCl} \mid \text{Hg}.$$

Das H_2-Gas wurde entweder aus Zn und H_2SO_4 oder elektrolytisch entwickelt, darauf gewaschen, getrocknet und über ein glühendes Kupferdrahtnetz geleitet. Als Elektrolyt wurde 0,1 n-HCl benutzt, da in 0,1 n-H_2SO_4 die platinierten oder palladinierten Elektroden sich mit der Zeit mit einem zuerst grauen, dann weißen Niederschlag bedeckten, in dem mikroskopische Hg-Tröpfchen sichtbar waren.

Gemessen wurden die Potentiale der Kette

$$\text{Pt}|H_2 \mid 0{,}1\ \text{n-HCl} \mid \text{HgCl} \mid \text{Hg}$$

sowohl mit dem Quadrantenelektrometer als auch nach der Kompensationsmethode. Beide Methoden gaben Werte, die sich höchstens

---

[1]) Zur Platinierung wurde Kurlbaum'sche Platinierungsflüssigkeit, d. h. 1 Teil Platinchlorid, 30 Teile Wasser und 0,008 Teile Bleiacetat, zur Palladinierung 1%ige Palladiumnitrat-Lösung verwandt. Nach der Platinierung bezw. Palladinierung wurde 2 Stdn. lang in 1 n-H_2SO_4 H_2-Gas an der Elektrode entwickelt, um sie mit Wasserstoff zu sättigen. Die so behandelten Elektroden wurden in destilliertem Wasser aufbewahrt, das ebenso wie der angewandte Elektrolyt mit H_2-Gas stets gesättigt war. Die gemessenen „Elektroden ohne Gas" wurden stets auch einige Tage mit einer überschüssigen H_2-Blase umgeben, deren Entfernung keine Veränderung des Potentials zur Folge hatte.

um 0,6 Millivolt unterscheiden. Die folgenden Messungen sind ausschließlich nach der Kompensationsmethode mit einem Millivoltmeter von einer Empfindlichkeit von 0,1 Millvolt pro Skaleneinheit ausgeführt. Als Abzweigwiderstand diente ein Ostwald'scher Kompensationswiderstand, der bei 20000 Ohm Gesamtwiderstand die jeweilige Spannung stets bis auf 0,1 Millivolt direkt abzulesen gestattete. Vor und nach jeder Messung wurde zum Vergleich die Spannung eines Westonelementes gemessen, wobei der Arbeitsakkumulator während der ganzen Dauer einer Messungsreihe über den Kompensationswiderstand geschlossen blieb.

Das druckfeste Stahlgefäß mit der Elektrode befand sich in einem Wasserbade, dessen Temperatur bei allen Messungen $18^0 \pm 0{,}5$; betrug. Die Drucke wurden mit einem geeichten Manometer gemessen.

Bei gewöhnlichem Druck zeigten die Wasserstoffelektroden mit stehender Gasblase am platinierten Pt oder palladiniertem Pd oder Au im Laufe von 2 Monaten nur Schwankungen von 1,0 Millivolt^0 bei Drucken oberhalb 100 kg/cm^2 war ein derart unveränderliches Potential aber nur wenige Tage lang zu beobachten.

Schon 10—20 Minuten nach einer Druckerhöhung wurden häufig mehrere Stunden lang nur Schwankungen des Potentials um 0,5 Millivolt festgestellt. Bei etwa der Hälfte der Messungen mußte man aber länger warten, manchmal sogar mehrere Stunden lang, um die Unveränderlichkeit des Potentials um 0,5 Millivolt zu erreichen.

Die Beobachtungen wurden mit steigendem und fallendem Druck ausgeführt; häufig unterschieden sich diese beiden Meßreihen um nicht mehr als 1,0 Millivolt. Doch kamen auch Abweichungen vor, die bis zu 6 Millivolt stiegen; in diesen Fällen war aber die Differenz der Potentiale für denselben Druck um 1—2 Millivolt dieselbe. Aus beiden Versuchsreihen bei steigendem und fallendem Druck wurden die Mittel genommen.

Resultate.

Von den zur Bestimmung der Druckabhängigkeit des Potentials der Wasserstoffelektrode mit gasförmigem H_2 an platinierten Pt- oder palladinierten Pd- oder Au-Drähten aufgenommenen 33 Doppelversuchsreihen zeigten 18 Versuchsreihen eine Abhängigkeit des Potentials vom Druck, die in den folgenden Tabellen angegeben ist. Und zwar sind die Mittelwerte der 18 Versuchsreihen angegeben und für die einzelnen Versuchsreihen die Abweichungen vom Mittel in Millivolt.

Bei acht Versuchsreihen war ein unverändertes Potential auch bei tagelangem Warten nicht zu beobachten; bei ein und demselben Druck zeigte das Potential Schwankungen von 10—100 Millivolt. Diese acht Messungsreihen wurden verworfen. Von den sieben übrigen wird weiterhin noch die Rede sein.

$t = 18^0 \pm 0{,}5$ Millivolt.

p = kg/cm²	Mittel E_p	Mittel $E_p - E_{p=1}$	Δ 1. Pt	Δ 2. Pt	Δ 3. Pd—Au	Δ 4. Pt
1	360,2	—	—	—	—	—
100	419,8	59,6	−3,6	−1,2	−1,1	+2,7
200	428,2	68,0	−3,6	−0,0	−2,2	+3,1
300	431,5	71,3	−2,1	+0,0	−2,3	+3,0
400	435,6	75,4	−2,4	−0,2	−2,1	+2,8
500	437,8	77,6	−2,2	+0,4	−1,8	+1,0
600	439,6	79,4	−1,4	+0,8	−1,2	+1,0
800	443,4	83,2	−2,0	−0,2	−0,2	+0,2
1000	445,4	85,2	−1,2	+0,6	+0,3	−0,2
1500	447,8	87,6	+0,6	+2,4	+0,1	−0,2
2000	448,6	88,4	+2,0	+2,2	+0,3	−0,1
2500	449,4	89,2	+2,6	+1,0	+0,5	−0,0
3000	449,0	88,8	+3,6	+1,2	+0,8	−0,2

p	Δ 5. Pt	Δ 6. Pd—Au	Δ 7. Pd—Au	Δ 8. Pd—Au	Δ 9. Pd	Δ 10. Pd	Δ 11. Pt
100	+1,8	+1,4	−1,5	−1,2	+1,5	−2,6	+0,2
200	+3,2	+3,0	−1,2	−0,8	+2,3	−1,1	+0,0
300	+3,9	+3,5	−1,0	−0,4	+2,3	−1,4	−0,2
400	+3,4	+3,0	−1,4	−0,2	+2,3	−1,2	−0,4
500	+5,3	+4,1	−1,3	−0,1	+3,9	−0,4	−0,7
600	+5,7	+5,1	−1,5	−0,3	+4,4	−1,0	−1,4
800	+5,6	+5,0	−1,6	−0,5	+4,3	−0,2	−1,9
1000	+6,0	+5,2	−1,8	−0,9	+4,5	−0,0	−2,4
1500	+6,5	+5,5	−2,0	−1,3	+4,8	+0,1	−2,7
2000	+6,5	+5,7	−2,4	−1,7	+4,9	+0,2	−3,0
2500	+5,9	+5,5	−3,0	−2,1	+4,7	+0,4	−3,5
3000	+6,8	+5,8	−3,4	−2,5	+4,5	+0,7	−3,8

p	Δ 12. Pd—Au	Δ 13. Pd	Δ 14. Pd	Δ 15. Pt	Δ 16. Pt	Δ 17. Pd	Δ 18. Pt
100	+1,3	−0,2	+1,2	+0,4	+0,0	−0,4	+1,3
200	−1,0	−0,1	−1,2	+0,8	+0,1	−0,0	−1,2
300	−1,9	−0,4	−2,0	+1,0	−0,1	−0,0	−1,9
400	−1,0	−0,7	−1,2	+0,5	−0,2	+0,3	−1,3
500	−2,8	−0,7	−2,8	+0,2	−0,2	+0,5	−2,4
600	−3,1	−1,0	−3,2	−0,3	−0,3	+0,7	−3,0
800	−2,3	−1,2	−2,4	−0,8	−0,2	+0,7	−2,3
1000	−2,7	−1,5	−2,9	−0,7	−0,3	+0,9	−2,9
1500	−3,9	−1,9	−4,1	−0,7	−0,4	+1,1	−3,9
2000	−3,8	−2,4	−3,9	−1,4	−0,5	+1,3	−3,9
2500	−2,6	−2,9	−2,7	−2,2	−0,7	+1,6	−2,5
3000	−2,8	−3,6	−2,9	−2,7	−0,9	+2,0	−2,6

Die in diesen Tabellen und in Fig. 1 zum Ausdruck gebrachte Abhängigkeit des Potentials der Wasserstoffelektrode vom Druck wurde als die normale betrachtet. Sie entspricht, wie gezeigt worden, dem Vorgang: $H_2 \longrightarrow 2H^+$.

Abnorme Werte.

a) Bei einer Platinierung des Pt-Drahtes, der schon zu normal verlaufenen Versuchen gedient hatte, die in derselben Weise wie sonst vorgenommen war, ergab sich eine abnorm hohe Abhängigkeit des Potentials der Wasserstoffelektrode vom Druck und zwar bei drei verschiedenen Füllungen mit H_2-Gas. Diese in folgender Tabelle wiedergegebenen Potentiale waren stundenlang bis auf 0,5 Millivolt konstant und in ihrer Abhängigkeit vom Druck sicher zu messen.

$t = 18^0 \pm 0{,}5$ Millivolt.

p = kg/cm²	Gefunden						$E_p - E_{p=100}$ $n = 1$
	E_p	$E_p - E_{p=100}$	E_p	$E_p - E_{p=100}$	E_p	$E_p - E_{p=100}$	
1	359,9	—	312,2	—	324,8	—	—
100	**920,4**	—	**870,2**	—	**885,0**	—	—
300	949,7	29,3	898,2	28,0	914,5	29,5	27,5
500	960,8	40,4	910,4	40,2	926,0	41,0	40,3
1000	976,4	56,0	929,2	59,0	945,0	60,0	57,7
2000	994,6	74,2	945,6	75,4	961,2	76,2	75,1
3000	1007,2	86,8	955,6	85,4	971,2	86,2	85,2

Man ersieht, daß bei der Drucksteigerung von 1 auf 100 kg/cm² das Potential um 0,56 Volt anspringt. Vom Druck 100 kg/cm² an folgt dann das Potential in guter Übereinstimmung der Formel:

$$E_p = E_{p=100} + \frac{0{,}0577}{n=1} \log \frac{p}{p=100}.$$

Formal würde dies dem Vorgange

$$H_2 \longrightarrow H_2^+$$

entsprechen. Der den Potentialen bei höherem Druck entsprechende, nach der Formel berechnete Potentialwert für $p = 1$ konnte nicht beobachtet werden, weil auch bei fallendem Druck unterhalb 100 kg/cm² das Ausgangspotential sich plötzlich wieder einstellte.

b) Bei schwachem Glühen des den Elektrodendraht bedeckenden Pt- oder Pd-Mohres rekristallisiert das schwarze Mohr zu einem grauen Überzug. An derartigen Elektrodendrähten zeigte sich eine Druckabhängigkeit des Wasserstoffpotentials, die bei allen 4 Versuchsreihen dieselbe war.

$t = 18° \pm 0{,}5$ Millivolt.

p = kg/cm²	E_p Pd	Δ	E_p Pd	Δ	E_p Pd—Au	Δ	E_p Pt	Δ
1	361,2		359,0		356,2		360,2	
500	365,5	4,3	364,4	5,4	361,2	5,0	365,4	5,2
1000	371,0	5,5	369,7	5,3	366,4	5,2	367,5	[2,1]
2000	382 0	11,0	380,8	11,1	376,8	10,4	378,2	10,7
3000	392,2	10,4	391,2	10,4	387,0	10,2	388,3	10,1

Die Abhängigkeit des Potentials dieser Elektroden vom Druck würde der Formel

$$E_p = E_0 + 0{,}011 \cdot p$$

genügen. Das bei den verschiedenen Drucken gemessene Potential schwankte bei allen 4 Versuchen um weniger als 0,4 Millivolt und stellte sich schon wenige Minuten nach jeder Druckerhöhung konstant ein. Ein stromliefernder Vorgang läßt sich für diese Potentiale nicht angeben.

Die Neutralsalzwirkung auf das Potential der Wasserstoffelektrode.

Die Neutralsalzwirkung auf das Potential der Wasserstoffelektrode besteht aus zwei Gliedern: der Einwirkung der Änderung des inneren Druckes durch Zusatz des Neutralsalzes, $\Delta E_{\Delta K}$, und einer Wirkung des Neutralsalzes selbst auf das Potential des H-Ions, ΔE_s.

Die Änderung des Potentials der Wasserstoffelektrode ohne freies H_2-Gas mit dem Druck wurde, wie erwähnt, gegen eine Kalomelelektrode bei dem gleichen Druck gemessen (vgl. Fig. 1 und Tabelle S. 132). Diese Potentialdifferenzen, die sich auf die Kette

$$\mathrm{Pt} \mid \mathrm{H_2} \overset{p}{\text{ ohne freies Gas}} \mid 0{,}1 \text{ n-HCl} \mid \mathrm{HgCl} \overset{p}{\mid} \mathrm{Hg}$$

beziehen, sind die Mittel von 3 voneinander unabhängigen Versuchsreihen. Sie können in erster Annäherung durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:

$$\Delta E = \frac{(p - 400)^2}{128000} - 4.$$

Aus diesen Potentialdifferenzen lassen sich die der Kette

$$\mathrm{Pt} \mid \overset{p = \Delta K}{\mathrm{H_2}} \mid 0{,}1 \text{ n-HCl} + \text{Neutralsalz} \mid 0{,}1 \text{ n-HCl} \overset{p = 1}{\mid} \mathrm{HgCl} \mid \mathrm{Hg}$$

in folgender Weise ableiten.

Nach E. Cohen[1]) gilt für die Änderung des Potentials einer Kalomelelektrode mit dem Druck die Gleichung:

$$\Delta E_{\text{Kalomel}} = 1{,}05 \cdot 10^{-6} \cdot \Delta v \cdot p.$$

[1]) *Z. physik. Ch.* **67** (1909), 1.

Hierin bedeutet Δv die Volumenänderung in cm^3, die bei der Umwandlung von 1 Mol HgCl in 1 Mol Hg und 1 Mol HCl in 0,1 n-HCl-Lösung stattfindet. Diese Volumenänderung beträgt nach W. R. Hainsworth und D. A. Mac Innes[1]):

$$\Delta v = (18{,}89 + 14{,}82) - 33{,}00 = + 0{,}71 \text{ cm}^3$$
$$\Delta v = (v\text{HCl in } 0{,}1 \text{ n-HCl} + v\text{Hg}) - v\text{HgCl}.$$

Dementsprechend ist

$$\Delta E_{\text{Kalomel}} = - 0{,}7455 \cdot 10^{-6} \cdot p$$

und für die Potentialänderung einer Wasserstoffelektrode von verschiedenen Drucken gegen eine Kalomelelektrode vom Druck $p = 1$ ergibt sich die folgende Gleichung:

$$\Delta E_p - \Delta E_{\text{Kalomel}} = \frac{(p - 400)^2}{128000} - 4 + 0{,}75 \cdot 10^{-6} \cdot p.$$

Nimmt man an, daß gleichen Änderungen des äußeren und inneren Druckes (Binnendruck) gleiche Änderungen des Potentials der Wasserstoffelektrode entsprechen, so kann man die Wirkung der durch den Zusatz von Neutralsalz bedingten Änderung des inneren Druckes auf das Potential der Wasserstoffelektrode aus der Wirkung des äußeren Druckes berechnen. Aus der vorhergehenden Gleichung berechnet sich die Wirkung des inneren Druckes auf das Potential der Wasserstoffelektrode, indem an Stelle von p der ΔK-Wert der betreffenden Lösung eingesetzt wird, der dem betreffenden Zusatz von Neutralsalz entspricht.

Die Salzwirkung selbst auf das Potential der Wasserstoffelektrode ist direkt proportional der Konzentration des Neutralsalzes

$$\Delta E_s = n_v \cdot \sigma,$$

wo n_v die Anzahl der Grammäquivalente Neutralsalz im Liter der Lösung und σ eine für das betreffende Salz charakteristische, von der Temperatur abhängige Konstante bedeutet.

Demnach berechnet sich die Gesamtwirkung des Zusatzes von Neutralsalz auf das Potential der Wasserstoffelektrode durch die Gleichung:

$$\Delta E = \frac{(\Delta K - 400)^2}{128000} - 4 + 0{,}75 \cdot 10^{-6} \cdot \Delta K + n_v \cdot \sigma.$$

In Fig. 3 sind die Messungen von G. Poma[2]) und L. Michaelis[3])

[1]) *Journ. of the Americ. Chem. Soc.* **44** (1922), 1, 1021.
[2]) *Z. physik. Ch.* **88** (1914), 671.
[3]) *Z. physik. Ch.* **112** (1924), 68.

über den Einfluß der Neutralsalze auf das Potential der Wasserstoffelektrode in Abhängigkeit von der Differenz des inneren Druckes in der Lösung und dem Lösungsmittel, dem ΔK-Wert[1]) dargestellt.

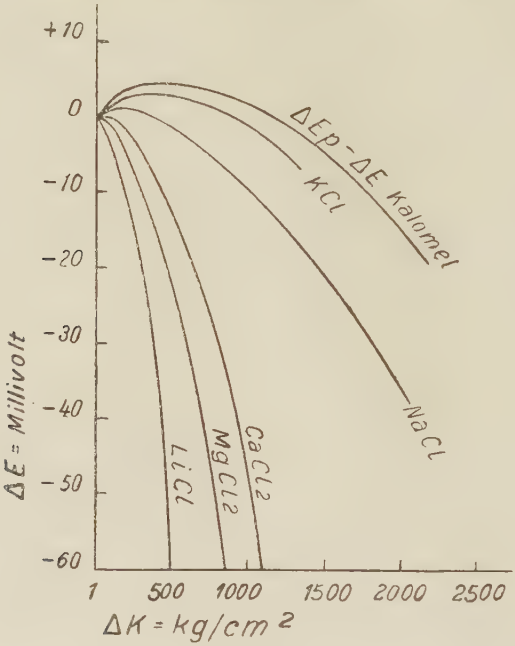

Fig. 3.

Aus diesen Kurven sind die Werte der „gefundenen Neutralsalzwirkung" der folgenden Tabelle interpoliert. Die Wirkung des inneren Druckes, als Folge des Zusatzes von Neutralsalz, ist in der Spalte „ΔK-Wirkung" und die Wirkung des gelösten Salzes selbst in der Spalte „Salzwirkung" angegeben. Die Summe dieser beiden Wirkungen ist in der Spalte „berechnete Neutralsalzwirkung" aufgeführt.

Die Neutralsalzwirkung auf das Potential der Wasserstoffelektrode ist eine sehr charakteristische; die Übereinstimmung der gefundenen und der berechneten Neutralsalzwirkung ist recht befriedigend. Sowohl bei der Wirkung des äußeren als auch der des inneren Druckes tritt ein ausgeprägtes Maximum auf, wenn die eigentliche Salzwirkung selbst gering ist. Je größer diese im Ver-

[1]) „Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen". G. Tammann. Hamburg 1907. S. 70—80.

$t = 18°$. Millivolt.

n_v = äquiv. norm.	ΔK = kg/cm²	Gefundene Neutralsalzwirkung	ΔK-Wirkung	Salzwirkung	Berechnete Neutralsalzwirkung
		1. KCl. $\sigma = 1{,}4$.			
0,25	120	+ 3,1	+3,6	− 0,4	+ 3,2
0,50	240	+ 3,1	+3,8	− 0,7	+ 3,1
1,0	440	+ 2,8	+4,3	− 1,4	+ 2,9
1,5	660	+ 2,0	+4,0	− 2,1	+ 1,9
2,0	860	+ 0,9	+3,0	− 2,8	+ 0,2
2,5	1050	− 1,8	+1,2	− 3,5	− 1,3
3,0	1180	− 4,2	−0,2	− 4,2	− 4,4
		2. NaCl. $\sigma = 6{,}6$.			
0,25	150	+ 1,6	+3,6	− 1,8	+ 1,8
0,50	300	+ 0,7	+4,0	− 3,3	+ 0,7
1,0	590	− 2,8	+4,1	− 6,6	− 2,5
1,5	860	− 7,2	+3,0	− 9,9	− 6,9
2,0	1140	−12,8	+0,5	−13,2	−12,7
2,5	1420	−19,0	−2,8	−16,5	−19,3
3,0	1710	−26,5	−8,1	−19,8	−27,9
		3. $CaCl_2$. $\sigma = 10{,}5$.			
0,25	105	+ 0,6	+3,3	− 2,4	+ 0,9
0,50	190	− 1,4	+3,8	− 5,2	− 1,4
1,0	340	− 6,5	+4,1	−10,5	− 6,4
1,5	480	−11,9	+4,2	−15,7	−11,5
2,0	605	−17,4	+4,0	−21,0	−17,0
3,0	780	−28,0	+3,3	−31,5	−28,2
4,0	900	−38,6	+2,5	−42,0	−39,5
5,0	1090	−54,0	+0,8	−52,5	−51,7
		4. $MgCl_2$. $\sigma = 12{,}5$.			
0,25	85	+ 0,2	+3,2	− 3,1	+ 0,1
0,50	160	− 2,8	+3,6	− 6,2	− 2,6
1,0	270	− 8,8	+4,0	−12,5	− 8,5
1,5	360	−14,7	+4,2	−18,7	−14,5
2,0	440	−20,7	+4,3	−25,0	−20,7
2,5	530	−27,9	+4,2	−31,2	−27,0
3,0	620	−34,0	+4,0	−37,5	−33,5
3,5	700	−41,5	+3,7	−43,7	−40,0
4,0	775	−48,0	+3,4	−50,0	−46,6
		5. LiCl. $\sigma = 15{,}2$.			
0,25	40	− 0,4	+3,2	− 3,8	− 0,6
0,50	95	− 4,5	+3,4	− 7,6	− 4,2
1,0	220	−11,5	+3,9	−15,2	−11,3
1,5	300	−18,5	+4,1	−22,8	−18,7
2,0	375	−26,0	+4,2	−30,4	−26,2
2,5	415	−33,0	+4,3	−38,0	−33,7
3,0	460	−41,1	+4,3	−45,6	−41,3
3,5	490	−50,0	+4,2	−53.2	−49,0
4,0	515	−56,0	+4,2	−60,8	−54,6

gleich zu der Wirkung des inneren Druckes ist, um so mehr verschiebt sich das Maximum zu niederen Konzentrationen und seine Deutlichkeit wird immer geringer. Beim LiCl, bei dem die Salz-

wirkung am größten ist, ist dieses Maximum nicht mehr zu erkennen.[1])

G. Poma[2]) hat auch die Einwirkung von Neutralsalzen auf das Potential des Cu-Ions gemessen. Seine Ketten hatten folgenden Aufbau:

$$Cu \left| \begin{matrix} 0{,}1\ n\text{-}Cu(NO_3)_2 \\ + \text{Neutralsalz} \end{matrix} \right| NH_4NO_3 \left| \begin{matrix} Hg_2SO_4 \\ {}^1/_2\, H_2SO_4 \end{matrix} \right| Hg\,.$$

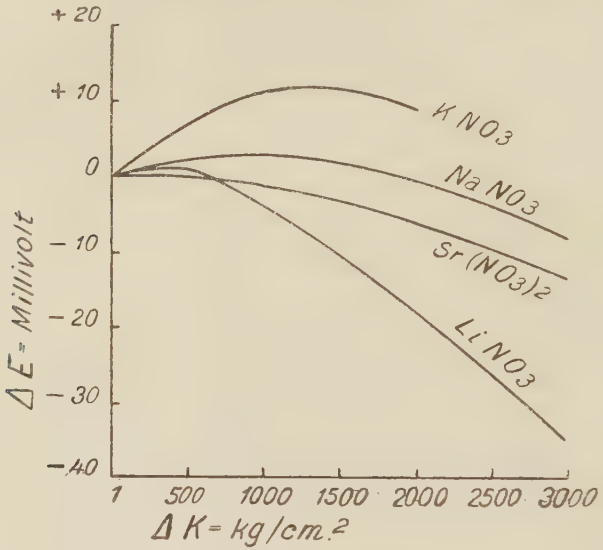

Fig. 4.

In Fig. 4 sind die Resultate seiner Messungen in Abhängigkeit von der Differenz des inneren Druckes in der Lösung und dem Lösungsmittel für diejenigen Neutralsalze dargestellt, deren ΔK-Werte bekannt sind.[3])

Man sieht, daß auch die Neutralsalzwirkung auf das Potential der Kupferelektrode in Abhängigkeit von der Änderung des inneren Druckes ganz analog verläuft wie bei der Wasserstoffelektrode, und daß die Reihenfolge der Wirkung der verschiedenen Salze für beide Elektroden durch die Kationen des betreffenden Neutralsalzes bestimmt wird.

[1]) L. Michaelis fand bei Zusatz von 0,2 n, LiCl eine Potentialerhöhung von 0,1 Millivolt. *Z. physik. Ch.* **112** (1924), 68.

[2]) *Z. physik. Ch.* **87** (1914), 200.

[3]) „Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen". G. Tammann. Hamburg und Leipzig 1907. S. 70—77.

Nimmt man an, daß auch bei diesen Salzen die Wirkung des Salzes selbst auf das Potential der Kupferelektrode direkt proportional der Salzkonzentration n_v ist, und daß für den Proportionalitätsfaktor σ folgende Werte gelten:

$$\begin{aligned} KNO_3 \quad & \sigma = 1{,}1 \\ NaNO_3 \quad & \sigma = 6{,}2 \\ Sr(NO_3)_2 \; & \sigma = 8{,}1 \\ LiNO_3 \quad & \sigma = 11{,}3, \end{aligned}$$

so ergibt sich für die Wirkung des inneren Druckes auf das Potential der Kupferelektrode:

$$\Delta E_{\Delta K} = \frac{(p - p_0)^2}{\alpha} - E_{p=0} = \frac{(\Delta K - 2000)^2}{220000} - 18{,}2.$$

Mit dieser Gleichung und den σ-Werten läßt sich die Neutralsalzwirkung auf das Potential der Kupferelektrode in ziemlicher Annäherung darstellen.

Die Wirkung des inneren Druckes verschiebt das Potential des Cu-Ions stärker zu unedleren Werten des Potentials als das des H-Ions, während die Salzwirkung selbst auf das Cu-Ion etwas geringer ist als auf das H-Ion.

Die Viscosität von Salzlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration.

Es wurde schon früher darauf hingewiesen[1]), daß die Viscosität einer Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration sich durch die Summe zweier Wirkungen darstellen läßt, erstens durch die Wirkung des inneren Druckes auf die Viscosität des Lösungsmittels und zweitens durch ein Glied, welches der Einwirkung des gelösten Stoffes selbst Rechnung trägt.

Die Einwirkung des äußeren Druckes auf die Viscosität des Wassers ist eine sehr charakteristische; sie wird dargestellt durch eine Kurve mit einem ausgeprägten Minimum, das bei 10° bei etwa 1200 kg/cm² liegt. Solche Minima treten auch bei Kalium- und Ammoniumsalzen auf, wenn man die Viscosität ihrer (wäßrigen) Lösung in Abhängigkeit von der Änderung des inneren Druckes in der Lösung und dem Lösungsmittel darstellt. Bei Na-, Li- und Ca-Salzen fehlt dieses Minimum.

[1]) „Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen". G. Tammann. Hamburg 1907. S. 151.

Ein Ausdruck von der Form:

$$\Delta\eta = \left[\frac{(\Delta K - 1200)^2}{45000} - 30\right] + n_v \cdot \sigma_\eta,$$

worin σ_η wieder eine für jedes Salz charakteristische, von der Temperatur abhängige Konstante bedeutet, gibt die Änderung der Viscosität einer Lösung mit der Änderung des inneren Druckes ΔK und der Konzentration n_v wieder.

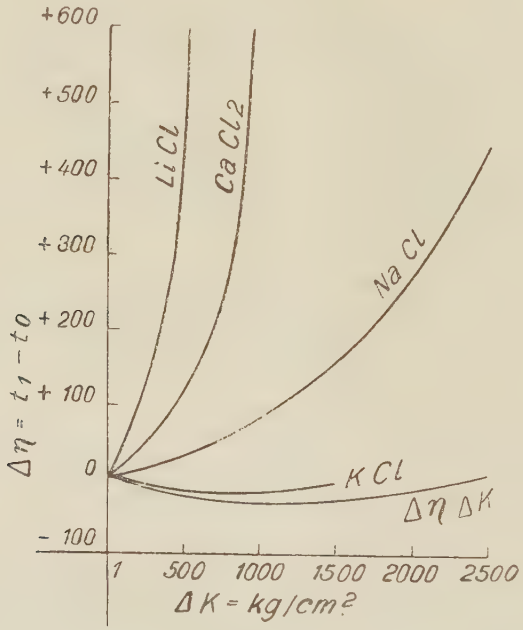

Fig. 5.

In Fig. 5 sind die Differenzen der Ausflußzeiten einer Lösung und der des reinen Wassers[1]) in Abhängigkeit von der Änderung des inneren Druckes dargestellt. Diese Differenzen der Ausflußzeiten der Lösungen sind direkt proportional den Änderungen der Viscosität bei wechselnder Konzentration der Lösung.

Aus der Abhängigkeit des elektrischen Leitvermögens eines Elektrolyten vom äußeren Druck kann die Abhängigkeit der Viscosität des Wassers vom äußeren Druck abgeleitet werden.[2]) Sub-

[1]) A. Sprung, *Pogg. Ann.* **9** (1876), 1.

[2]) „Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen." G. Tammann. Hamburg 1907. S. 145.

trahiert man diese Werte von den gefundenen Viscositäten der Lösung, so bekommt man Werte für die Salzwirkung selbst auf die Viscosität, welche sich linear mit der Konzentration ändern.

$t = 10^0$.

n_v = äquiv. norm.	ΔK = kg/cm²	$\Delta\eta = t_1 - t_0$ gef.	ΔK-wirkung	Salzwirkung	$\Delta\eta = t_1 - t_0$ ber.
		1. KCl.	$\sigma_\eta = 4{,}2$.		
0,5	240	− 13	−15	+ 2,1	− 12,9
1,0	440	− 19	−22	+ 4,2	− 17,8
1,5	660	− 22	−26	+ 6,3	− 19,7
2,0	860	− 21	−28	+ 8,4	− 19,6
2,5	1050	− 20	−30	+ 10,5	− 19,5
3,0	1180	− 18	−31	+ 12,6	− 18,4
3,5	1300	− 15	−30	+ 14,7	− 15,3
		2. NaCl.	$\sigma_\eta = 61$.		
0,5	300	+ 14	−18	+ 31	+ 13
1,0	590	+ 37	−25	+ 61	+ 36
1,5	860	+ 64	−28	+ 92	+ 64
2,0	1140	+ 96	−30	+122	+ 92
2,5	1420	+132	−29	+153	+124
3,0	1700	+163	−28	+183	+155
3,5	2020	+234	−25	+214	+189
		3. $CaCl_2$.	$\sigma_\eta = 84$.		
0,5	190	+ 27	−14	+ 42	+ 28
1,0	340	+ 61	−19	+ 84	+ 65
1,5	480	+ 98	−24	+126	+102
2,0	605	+138	−26	+168	+142
2,5	680	+179	−27	+210	+183
3,0	780	+222	−28	+252	+224
3,5	845	+275	−29	+294	+265
		4. LiCl.	$\sigma_\eta = 120$.		
0,5	95	+ 50	− 8	+ 60	+ 52
1,0	220	+104	−14	+120	+106
1,5	300	+155	−18	+180	+162
2,0	370	+215	−21	+240	+219
2,5	415	+280	−22	+300	+278
3,0	460	+340	−23	+360	+337
3,5	490	+420	−24	+420	+396

Mit steigendem inneren oder äußeren Druck wird das Potential des H-Ions zuerst unedler, dann edler, was zuerst einer Verminderung, dann Vermehrung der scheinbaren H-Ionenkonzentration entsprechen würde. Die Aktivität des H-Ions würde demnach mit wachsendem inneren oder äußeren Druck zuerst erniedrigt, dann erhöht werden. Die reine Salzwirkung äußert sich mit wachsender Konzentration immer in derselben Richtung, indem das Potential immer verkleinert, d. h. die Aktivität immer erhöht wird.

Dieser Erhöhung der Aktivität entspricht bei der Salzwirkung eine Zunahme der Viscosität. Wenn die Salzwirkung auf die Aktivität des H-Ions σ steigt, so wächst hiermit auch die Wirkung des Salzes auf die Viscosität des Wassers $\sigma\eta$, wie folgende Tabelle zeigt:

	σ	σ_η	$\frac{\sigma}{\sigma_\eta}$
KCl . . .	1,4	0,42	3,3
NaCl . . .	6,6	6,1	1,1
$CaCl_2$ . . .	10,5	8,4	1,2
LiCl . . .	15,2	12,0	1,2

Hieraus folgt, daß die erhöhte Aktivität des H-Ions nicht durch eine erhöhte Wanderungsgeschwindigkeit bewirkt wird, denn diese nimmt mit wachsender Viscosität ab.

Lebenslauf.

Als Sohn des Tischlermeisters H. Diekmann wurde ich, Heinrich Diekmann, am 15. März 1901 zu Dinklage i/Oldbg. geboren. Von Ostern 1915 ab besuchte ich das Gymnasium zu Vechta i/Oldbg., das ich Ostern 1921 mit dem Zeugnis der Reife verließ, um mich in Göttingen dem Studium der Naturwissenschaften zu widmen. Im Dezember 1922 bestand ich hier mein chemisches Verbands-Vorexamen und im November 1923 mein Verbands-Hauptexamen; von da an arbeitete ich dann bis Juli 1925 im Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen, wo auch die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde.

Für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die mir im Verlaufe derselben stets gern gewährte Hilfe spreche ich meinem verehrten Lehrer Herrn Geheimrat Prof. Dr. G. Tammann meinen verbindlichsten Dank aus. Es gehörten außerdem noch in Göttingen zu meinen Lehrern die Herren Professoren und Dozenten: Born, Borsche, Coehn, Franck, Gudden, Honig. Hückel, Jander, König, Kötz, Mügge, Pohl, Reich, Remy, Rippel, Vogel, Windaus, Wienhaus, Zimmermann und Zsigmondy.